

CONCISE EXPLANATION

JP-B-44-17103, "Ferroelectric Porcelain Composition"

This literature describes in Claim 1 as follows:

A ferroelectric porcelain composition, characterized by substituting at least one atom selected from the group consisting of Sr, Ba, and Oa for a part of Pb atoms in $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{PbZrO}_3$ type porcelain compositions, wherein $x = 87.5$ to 1 , $y = 81.3$ to 0 (excluding 0), $z = 95.0$ to 0 (excluding 0), and $x + y + z = 100$ (unit for all of them is mole%).

1

⑤4強誘電性磁器組成物

⑥1特 願 昭40-50264
⑥2出 願 昭40(1965)8月16日
⑥7発 明 者 大内宏
門真市大字門真1006松下電器
産業株式会社内
同 西田正光
同所
⑥1出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006
代 表 者 松下正治
代 理 人 弁理士 吉崎悦治 外1名

図面の簡単な説明

第1図〜第3図は本発明による組成物および基本組成物中の、TiとZr比を変えた場合の誘電率E、径方向結合係数K_p、共振抵抗Rの変化を示す曲線図、第4図〜第6図は本発明による組成物の基本組成をSrO、BaO、CaOで置換し20た場合の同変化を示す曲線図、第7図は本発明の実施例における誘電率の温度特性を示す曲線図である。

発明の詳細な説明

本発明は、一般の窯業的手法で磁器体を焼結し25た後、直流電圧を印加することによつて電気的に活性化した窯業組成物に関するものである。

本発明は $PbSrBaOa(Mg\frac{1}{2}Nb\frac{1}{2})TiZr)O_3$ で表わされ、その具体的応用例としては、たとえば機械的エネルギーを電気的エネ30ルギーに変換するピックアップ・マイクロフォンなどのごときもの、または逆に電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する超音波発生用の振動子またはフィルター用の電気共振子のごときものに使用するのに好適な強誘電性磁器組成物を提35供するものである。

従来、このような目的には $Pb(Mg\frac{1}{2}Nb\frac{1}{2})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 三成分系磁器が圧

2

電的にすぐれた性質を持つていることが明らかにされ、セラミックとして任意の形状のものが容易にかつ安価に得られるため電気機械変換素子として広く用いられて来ている。

5 一般に強誘電性磁器を圧電的应用に利用する場合用途によつてその特性の要求も変わる。たとえばピック・アップ、マイクロフォンのごとく電気的に大きい出力電圧とその周波数特性の平坦性を望むものでは電気機械結合係数を大きくし、素子の静電容量を大きくするために素材の誘電率の大きいことが好ましい。またフィルター用素子あるいは強力超音波発生用振動子などの応用においては共振時素子の内部損失を少なくし、変換能率をよくするため共振抵抗を極力小さくすることが望10ましい。

本発明はいずれの用途においてもその特性を改善するもので $Pb(Mg\frac{1}{2}Nb\frac{1}{2})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 三成分組成物のPbの一部をSr、Ba、Ca原子で置換することによつて電気機械結合係数と誘電率をきわめて大きくまたは共振抵抗を小さくすることができた。

さらに誘電率および電気機械結合係数の温度変化率を小さくすることができた。

本発明の強誘電性組成物は成分元素として酸化物の形では $PbO, MgO, Nb_2O_5, TiO_2, ZrO_2$ 、とさらに SrO, BaO および CaO のうちから選ばれた少なくとも1つの酸化物から構成され実質的には $Pb((Mg\frac{1}{2}Nb\frac{1}{2})_rTi_yZr_x)O_3$ のPbを20mole%までBa、Sr、Caのうちの1つの元素で置換したものからなる。ただし基本組成範囲は $x=8.75\sim 1.0, y=8.13\sim 0$ (0を含まない) $z=9.50\sim 0$ (モル%)(0を含まない)で $x+y+z=100$ である。

この磁器体を製造するにあつては前記酸化物の混合物を用いるが、必要に応じては PbO は Pb_3O_4 、 MgO は $MgCO_3$ のごとく過酸化物、炭酸塩などのように加熱して酸化物に分解する化

化合物の状態のものまたはそれら酸化物相互の化合物の状態のものを原料に用いることができる。以下本発明の実施例を図面とともに説明する。

実施例

本発明の磁器を作るには化学的純度 98% 以上の 5
の酸化物または炭酸塩を出発原料に用い第 1 表に
示したそれぞれの配合組成になるようにひょう量
しゴム内張りをしたボールミルに入れ 17 時間湿
式混合を行い均一な混合物とする。乾燥後 850
℃ で 2 時間予備焼成を行い次にこれをボールミル 10
で 17 時間湿式粉碎する。乾燥後粉砕物に少量の
水を加えて整粒したものを圧力 700 kg/cm² で
直径 20 mm 厚さ 2 mm の円板に成型し第 1 表中
に記載の組成に応じた温度で 45 分間保持し完成
磁器体に焼成する。この場合僅かな酸化鉛の蒸発 15
を防止するために公知のアルミナルツボの密閉容
器中で焼成を行つた。焼成後試料を厚さ 1 mm の
薄円板に研摩後円板の両面に市販の銀電極を塗布
し焼付ける。次いで試料をシリコンオイル中に浸
せきして 100℃ で 4KV/mm の直流電界を 1 20
時間印加後、30 分間電界冷却をする方法で分極
を行つた。

本発明による磁器の配合組成および誘電的圧電
的性質を表に示す。圧電的性質の測定は I. R. E
の伝送線路法で行つた。なお測定値は測定試料 3 25
〜 4 個の内平均値に近い試料の値を示した。また
表中の記号の意味は次の通りである。

F. T. 焼成温度 (℃)

ε 誘電率 (1Kc/sec, 20℃, 湿度 50%)

tans 誘電正接 (1Kc/sec, 20℃, 湿度 50%)

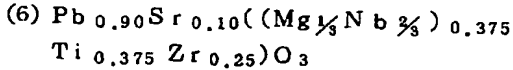
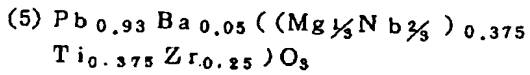
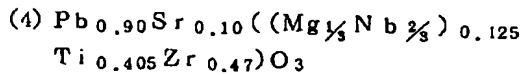
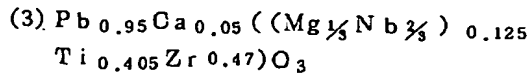
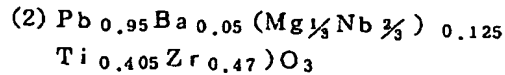
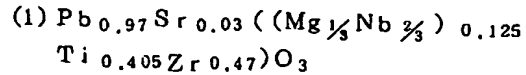
K_p 径方向結合係数 (%)

R 共振時の等価抵抗 (Ω) (以後共振抵抗とよぶ)

表には比較のために本発明による x Pb
(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃ - y PbTiO₃ - z PbZrO₃
系 (ただし x = 87.5 ~ 1.0, y = 81.3 ~ 0,
(0 を含まない) z = 95.0 ~ 0 (0 を含まない),
x + y + z = 100 モル%) の基本組成中の代表 40
的組成についての実験結果とあわせて本発明の実
施例である Pb 原子の一部を Sr, Ba, Ca の
いずれか 1 つ以上で置換した場合の諸特性を示した。

実施範囲内の材料中で高い誘電率と径方向結合
係数さらに低い共振抵抗を兼ね備えた代表的組成 45

物は次式のものである。

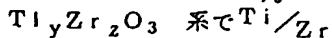
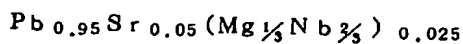


実験式 (1), (4) の組成物 (第 1 表実施例番号
6 2 と 6 4) は同じ (Mg^{1/3}Nb^{2/3}) : Ti :
Zr モル比 (すなわち 0.125 : 0.405 :
0.47) を持つ基本組成物の誘電率 1090 に比
べて Sr の置換でそれぞれ 1150 と 2328 の
高い誘電率を示し、また径方向結合係数 K_p は基
本組成の 45.8% からそれぞれ 50.2 と 58.1%
に増加し、さらに共振抵抗は 28.1 からそれぞれ
23.7 と 12.7 Ω に減少している。

同じような結果は基本組成の Pb の一部を Ba
と Ca で置換した実験式 (2) と (3) (第 1 実施例
6 6 と 6 9) の組成物で得られ誘電率はそれぞれ
1215 と 1198 に増加し径方向結合係数は
49.6% と 49.4% に増加し、共振抵抗は 23.2
と 21.7 Ω に減少することがわかつた。

さらに (Mg^{1/3}Nb^{2/3}) 含量の多い式 (5) と
(6) の組成物 (第 1 表実施例番号 3 3 と 3 0) に
おいても同じく基本組成 (実施例番号 2 7) に比
べて非常に高い誘電率と小さい共振抵抗をもつた
ものが得られる。この高い誘電率は僅かに結合係
数の低下を伴うがしかしこの値はまだ充分大きく
圧電的利用価値のあるものである。

第 1 ~ 第 3 図は Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃ -
PbTiO₃ - PbZrO₃ 三成分系で Pb
(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃ 含量を 25 モル% 一定とし
て Pb 側の一部を Sr で 5 原子% 置換した代表的
組成すなわち



比を (y = 0 ~ 0.75 まで) 変えた場合の誘電率
と径方向結合係数、共振抵抗の変化を、Sr = 0
の無置換の場合と対比して示した。これらの図か

ら明らかなように本発明組成物と基本組成物は両れもモルフトロピック相境界近くの組成において高い誘電率と径方向結合係数および小さい共振抵抗のものが得られる。更にS rを5原子%含む

本発明組成物は無置換の基本組成に比べて誘電率、径方向結合係数、さらに共振抵抗の各特性値が改良されていることがわかる。

表

実施 例号	組 成	F. T. °C	分極 24 時間後			
			ϵ	k _p (%)	R _s (Ω)	tan δ (%)
1	Pb (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.050Ti 0.50O ₃	1270	915	19.1	80.4	1.22
2	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	990	24.5	54.0	1.15
3	Pb _{0.95} Sr _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	1093	25.6	47.9	1.29
4	Pb _{0.90} Sr _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	1880	20.3	50.7	1.74
5	Pb _{0.80} Sr _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	4135	7.0	75.2	1.12
6	Pb _{0.97} Ba _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.05O ₃	1250	985	27.3	47.9	1.05
7	Pb _{0.95} Ba _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	1020	26.6	44.3	1.24
8	Pb _{0.90} Ba _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	1066	22.7	40.2	1.34
9	Pb _{0.80} Ba _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	2330	14.0	50.7	2.13
10	Pb _{0.97} Ca _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	697	20.9	78.0	.87
11	Pb _{0.95} Ca _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	699	20.6	78.3	.86
12	Pb _{0.90} Ca _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	750	20.3	76.3	.95
13	Pb _{0.80} Ca _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.50O ₃	1250	1178	14.4	80.2	2.41
14	Pb (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.37Zr 0.13O ₃	1270	1433	30.1	38.4	1.85
15	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.37Zr 0.13O ₃	1260	2330	28.7	26.0	1.68
16	Pb _{0.90} Sr _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Ti 0.37Zr 0.13O ₃	1250	4823	15.4	92.5	3.93
17	Pb (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Zr 0.50O ₃	1300	332	7.5	81.40	1.90
18	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Zr 0.50O ₃	1290	1024	8.3	47.47	2.55
19	Pb _{0.95} Sr _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) 0.50Zr 0.50O ₃	1290	3976	12.0	106.3	3.95

20	Pb _{0.90} Ba _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	4287	9.0	86.8	.22
21	Pb _{0.97} Ba _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	1186	8.6	366.7	3.00
22	Pb _{0.95} Ba _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	3915	8.5	98.1	2.53
23	Pb _{0.90} Ba _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	6054	7.0	65.4	.92
24	Pb _{0.97} Ca _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	509	11.0	420.8	1.89
25	Pb _{0.95} Ca _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	1326	9.5	253.0	3.81
26	Pb _{0.90} Ca _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.50} Zr _{0.50} O ₃	1290	1403	7.1	136.7	2.24
27	Pb(Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1280	1671	48.0	19.9	2.28
28	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	1988	49.1	17.2	2.11
29	Pb _{0.93} Sr _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	2533	50.0	15.4	2.39
30	Pb _{0.90} Sr _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	3693	42.5	16.1	3.10
31	Pb _{0.80} Sr _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	6750	14.6	19.0	.70
32	Pb _{0.97} Ba _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	1866	48.3	18.1	2.08
33	Pb _{0.95} Ba _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	2320	47.0	16.7	2.41
34	Pb _{0.90} Ba _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	3267	38.2	17.9	3.20
35	Pb _{0.80} Ba _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	5012	12.3	18.6	5.15
36	Pb _{0.97} Ca _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	1781	47.4	18.3	1.95
37	Pb _{0.95} Ca _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	1850	43.7	17.4	1.64
38	Pb _{0.90} Ca _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	2108	32.8	16.2	1.91
39	Pb _{0.80} Ca _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₃	1250	2887	11.8	18.1	5.62
40	Pb(Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.28} O ₃	1280	1247	30.2	55.4	2.07
41	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.345} Zr _{0.28} O ₃	1260	2209	39.7	22.2	2.72

11

12

実施 例号	組 成	F. T. °C	分極 24 時間後			
			ϵ	k _p (%)	R _s (Ω)	tans (%)
42	Pb _{0.90} Sr _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.375} Ti _{0.345} Zr _{0.28} O ₃	1260	5329	26.5	46.1	4.90
43	Pb(Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1300	976	49.8	27.0	2.52
44	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1242	50.2	24.5	2.15
45	Pb _{0.95} Sr _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1671	49.0	23.7	2.09
46	Pb _{0.90} Sr _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	2647	35.2	24.2	2.66
47	Pb _{0.80} Sr _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	4975	12.3	26.5	2.68
48	Pb _{0.97} Ba _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1224	48.7	26.1	2.09
49	Pb _{0.95} Ba _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1472	46.2	23.8	2.26
50	Pb _{0.90} Ba _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1975	37.4	25.4	2.59
51	Pb _{0.80} Ba _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	4108	15.7	26.8	5.40
52	Pb _{0.97} Ca _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1212	51.1	25.4	2.11
53	Pb _{0.95} Ca _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	1590	48.3	24.7	2.01
54	Pb _{0.90} Ca _{0.10} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	2872	36.6	26.8	2.50
55	Pb _{0.80} Ca _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₃	1290	3721	14.1	27.5	7.39
56	Pb(Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₃	1310	1246	49.2	20.6	1.65
57	Pb _{0.97} Sr _{0.03} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₃	1290	1355	41.1	27.6	1.72
58	Pb _{0.95} Sr _{0.05} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₃	1290	1432	38.8	17.9	1.73
59	Pb _{0.85} Sr _{0.15} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₃	1310	2347	39.8	47.1	1.60
60	Pb _{0.80} Sr _{0.20} (Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₃	1310	3700	21.8	27.7	3.70

13

6 1	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.44O_3$	1 3 1 0	1 0 9 0	4 5.8	2 8.1	1.5 0
6 2	Pb $0.97Sr \ 0.03 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 1 5 0	5 0.2	2 3.7	2.5 1
6 3	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 3 1 0	1 3 4 7	5 3.0	1 9.0	2.2 1
6 4	Pb $0.90Sr \ 0.10 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	2 3 2 8	5 8.1	1 2.7	2.0 0
6 5	Pb $0.80Sr \ 0.20 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	5 2 4 5	3 0.5	4 1.2	5.1 5
6 6	Pb $0.95Ba \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 2 1 5	4 9.6	2 3.2	2.1 3
6 7	Pb $0.85Ba \ 0.15 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 6 6 8	3 4.5	3 6.4	2.4 5
6 8	Pb $0.80Ba \ 0.20 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 3 1 0	1 7 2 3	2 0.2	8 4.2	3.1 1
6 9	Pb $0.95Ca \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 3 1 0	1 1 9 8	4 9.4	2 1.7	1.6 5
7 0	Pb $0.90Ca \ 0.10 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 3 5 1	4 2.2	5 1.6	1.7 7
7 1	Pb $0.85Ca \ 0.15 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 5 8 9	2 5.1	1 1 4.0	4.0 0
7 2	Pb $0.80Ca \ 0.20 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.125Ti \ 0.405Zr \ 0.47O_3$	1 2 9 0	1 6 8 4	1 3.1	2 6 2.0	4.3 5
7 3	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.25Ti \ 0.75O_3$	1 2 3 0	2 6 3	5.9	1 394.0	1.6 0
7 4	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.25Ti \ 0.75O_3$	1 2 1 0	4 7 3	8.4	5 1 7.0	1.6 3
7 5	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.25Ti \ 0.625Zr \ 0.125O_3$	1 2 5 0	4 8 7	2 4.6	7 2.0	1.6 4
7 6	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.25Ti \ 0.625Zr \ 0.125O_3$	1 2 7 0	5 9 1	2 5.5	6 0.6	1.8 0
7 7	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.25Ti \ 0.50Zr \ 0.25O_3$	1 3 0 0	9 2 0	2 9.0	6 6.7	1.4 3
7 8	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.25Ti \ 0.50Zr \ 0.25O_3$	1 2 8 0	1 1 8 6	3 7.6	2 6.3	1.1 0
7 9	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.25Ti \ 0.43Zr \ 0.32O_3$	1 3 0 0	1 2 5 4	3 0.3	3 3.0	1.6 7
8 0	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.25Ti \ 0.43Zr \ 0.32O_3$	1 2 8 0	1 9 9 2	3 9.6	2 0.5	1.5 0
8 1	Pb ($Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}$) $0.25Ti \ 0.40Zr \ 0.35O_3$	1 3 0 0	1 2 7 4	4 6.3	2 5.5	2.0 5
8 2	Pb $0.95Sr \ 0.05 (Mg \frac{1}{3}Nb \frac{2}{3}) \ 0.25Ti \ 0.40Zr \ 0.35O_3$	1 2 8 0	2 0 9 8	4 7.0	1 9.5	1.9 3

14

実施 例号	組 成	F. T. °C	分極 2 4 時間後			
			ϵ	k_p (%)	R (Ω)	tans (%)
8 3	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.37}Zr_{0.38}O_3$	1 3 0 0	1 0 6 1	4 7.5	2 6.2	2.4 9
8 4	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.37}Zr_{0.38}O_3$	1 3 0 0	1 6 2 2	4 8.0	2 3.0	2.3 9
8 5	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.34}Zr_{0.41}O_3$	1 3 0 0	1 0 4 9	3 9.9	3 6.0	2.2 6
8 6	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.34}Zr_{0.41}O_3$	1 2 8 0	1 5 2 2	4 3.3	2 2.5	2.8 3
8 7	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.31}Zr_{0.44}O_3$	1 3 0 0	6 7 5	3 0.1	7 0.2	3.1 9
8 8	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.31}Zr_{0.44}O_3$	1 2 8 0	1 4 4 7	3 5.4	2 6.1	2.9 1
8 9	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.28}Zr_{0.47}O_3$	1 3 0 0	6 3 0	2 9.7	6 2.8	3.5 5
9 0	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.28}Zr_{0.47}O_3$	1 2 8 0	1 3 6 0	3 4.8	3 0.7	3.0 2
9 1	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.50}O_3$	1 3 0 0	5 6 6	2 9.5	6 4.1	3.3 2
9 2	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.50}O_3$	1 2 8 0	1 3 2 1	3 3.7	4 2.9	3.2 9
9 3	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Ti_{0.125}Zr_{0.625}O_3$	1 3 0 0	4 9 3	2 0.7	8 0.0	2.9 7
9 4	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.125}Zr_{0.625}O_3$	1 2 8 0	1 2 2 8	2 2.1	7 1.6	3.6 4
9 5	Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) $_{0.25}Zr_{0.75}O_3$	1 3 0 0	5 3 3	7.3	3 8 4.0	3.2 7
9 6	Pb $_{0.95}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Zr_{0.75}O_3$	1 2 8 0	1 6 0 6	1 0.1	3 1 8.0	4.2 0

第4～第6図は他の代表的組成物について本発明の主たる改良点であるアルカリ土類金属の置換量による誘電率 ϵ と共振抵抗 R ならびにこれに付随した径方向結合係数 k_p の変化を示したものである。これらの図と表中の他の例から

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO_3$ 基本組成のPb側をSr, Ba, Caのアルカリ土類金属の内から少なくとも1つ以上で置換することによつて、共振抵抗を低下させると共に誘電率を著しく増加させることが可能であり、さらに組成によつては置換量3～10モル%以内で径方向結合係数の改善も行えうる。特に共振抵抗はいずれの場合も置換量5～10原子%で最も小さい値を示すことがわかつた。

しかしアルカリ土類元素の置換量は20モル%以上では共振抵抗が再び大きな値となると共に径方向結合係数が非常に小さくなり圧電性磁器材料として使用するのには不適当となるため本発明範

囲から除かれる。

特許請求の範囲

1 $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ 系磁器組成物のうち、Pb原子の5部をSr, Ba, Ca群から選ばれた少なくとも1つの原子で20原子%まで置換されたことを特徴とする強誘電性磁器組成物。ただしx, y, zの値はそれぞれ $x = 87.5 \sim 1$ $y = 81.3 \sim 0$ (0を含まない)、 $z = 95.0 \sim 0$ (0を含まない) $x + y + z = 100$ (いずれもモル%)とする。

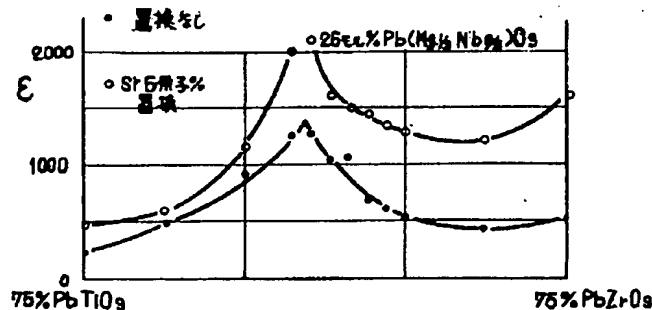
引用文献

特 公 昭38-10076

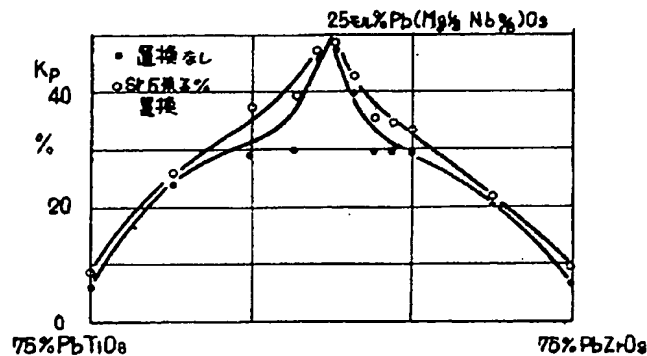
ソビエトフィジックステクニカルフィジクス3〔7〕 第1380-82頁

1958年米ニューヨーク

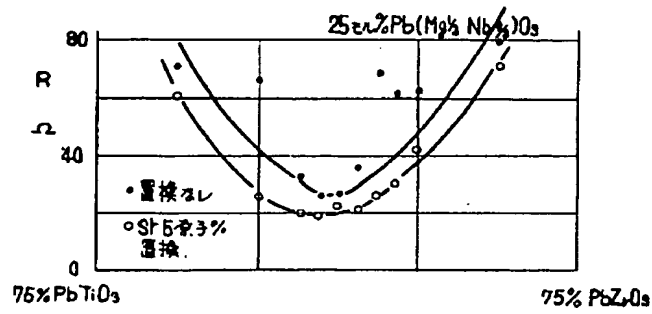
第1図



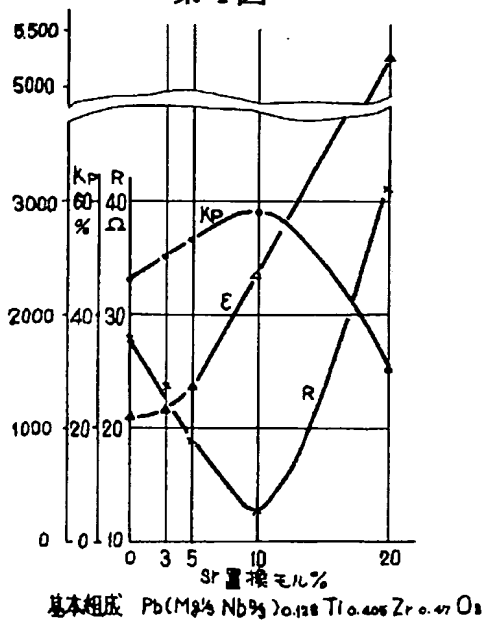
第2図



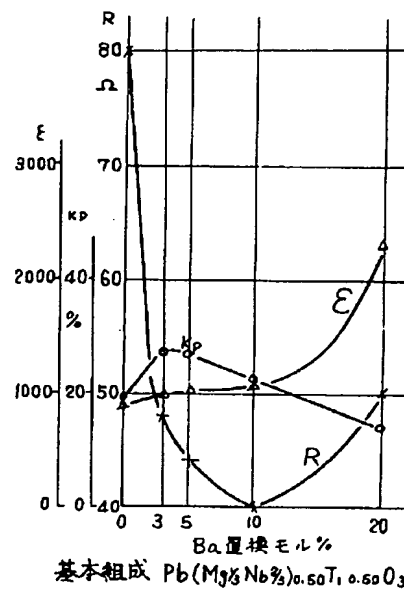
第3図



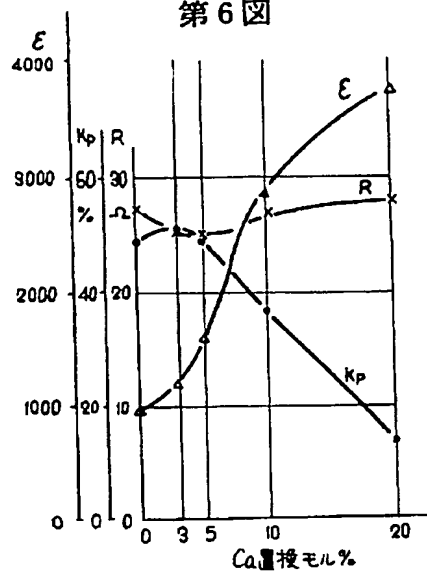
第4図



第5図



第6図



基本組成 $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.375}O_3$

第7図

